Zur Existenz der Apatite in Gegenwart von Wasser

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt

von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

ALFRED PATZ

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 1939
Tag der Promotion: 28. Februar 1940

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231

N. 106

Referenten: Prof. Dr. E. Tiede
Prof. Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Aus dem Institut für Pflanzenernährungslehre zu Berlin-Dahlem
Direktor: Prof. Dr. F. Giesecke

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550812_0146

Einleitung.

Die große Bedeutung, die die natürlichen Rohphosphate als Ausgangsprodukt für die Versorgung der Landwirtschaft und Industrie mit Phosphorsäure haben, läßt eine Kenntnis der sie bildenden Mineralien erwünscht erscheinen. Diese hat nicht nur theoretisches Interesse, sondern ist für die Methodik des technischen Aufschlußverfahrens und für Fragen der Düngewirkung der Rohphosphate von Wichtigkeit. Die sekundäre Entstehung der Phosphatlagerstätten hat zur Voraussetzung, daß die in ihnen enthaltenen Mineralien in Gegenwart von Wasser existenzfähig sind. Eine Untersuchung, welche Calciumphosphatmineralien bei Anwesenheit von Wasser beständig sind, kann daher zur Kenntnis der Zusammensetzung der Rohphosphate beitragen und soll in vorliegender Arbeit vorgenommen werden.

Über die Zusammensetzung der Calciumphosphate sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die oft sehr widersprechende Ergebnisse enthalten. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß es infolge des leichten Mitreißens von Fremdstoffen beim Ausfällen aus Lösungen bisher nicht möglich war, Niederschläge von einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten. Weiterhin bereitet eine genügend genaue quantitative Analyse von Calciumphosphaten, die als Grundlage für die Aufstellung von Formeln dienen könnte, große analytische Schwierigkeiten.

So wurde erst durch röntgenographische Untersuchungen von A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt[1]) einwandfrei nachgewiesen, daß ein Tricalciumphosphat nach der einfachst möglichen Formel $Ca_3(PO_4)_2$ bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig ist, sondern sich bei Fällung von Calciumphosphaten aus wäßrigen Lösungen Niederschläge von Apatitstruktur bilden. — Die Apatite besitzen die allgemeine Formel: $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$, wobei X_2 — nach bisheriger Anschauung — durch $(OH)_2$, F_2, Cl_2, Br_2, J_2, CO_3 oder SO_4 ersetzt sein könnte. Dementsprechend unterscheidet man zwischen Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-, Carbonat- und Sulfat-Apatiten.

---

[1]) A. Schleede, W. Schmidt u. H. Kindt: Z. Elektrochem. 38, 633 (1932).

Über das bisherige Schrifttum.

Zur Darstellung der Apatite aus wäßrigen Lösungen finden wir in der Literatur zahlreiche Angaben:

J. Forchhammer[2]) berichtet über die Darstellung des „unter dem Namen Apatit bekannten Doppelsalzes von dreibasisch phosphorsaurer Kalkerde mit Calciumfluorid oder Calciumchlorid" aus wäßrigen Lösungen. M. H. Debray[3]) veröffentlicht eine Darstellung von Fluor-Apatit aus Dicalciumphosphat und Calciumfluorid. C. Wittstein[4]) beschreibt, daß bei der Fällung von Calciumchlorid mit Natriumphosphat ein neutrales Kalksalz entsteht, das in der Zusammensetzung dem Brushit gleicht, jedoch in Gegenwart von Ammoniak kommt es zur Ausfällung einer basischen Verbindung, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 5\,H_2O$. Sehr bemerkenswert ist eine Veröffentlichung von R. Warington[5]), der Tricalciumphosphat mit Wasser kocht und das konstitutionell gebundene Wasser bestimmt. Die Analysenergebnisse deuten auf „$3\,Ca_3P_2O_8 \cdot CaO\,H_2O$" hin, jedoch glaubt der Verfasser nicht an die Bildung eines „hydrierten Sauerstoff-Apatites". E. Weinschenk[6]) berichtet über Umsetzungen von Ammoniumphosphat mit Calciumchlorid in Lösung, die zur Bildung „normaler wasserhaltiger Calciumphosphate" führten, während im Schmelzfluß Verbindungen entstehen, die in Form von Apatiten auskristallisieren. Besonders hervorzuheben ist eine Arbeit von O. Foerster[7]), der feststellt, daß in einer aus Tricalciumphosphat durch langes Kochen mit Wasser erhaltenen Verbindung von der Formel $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ der Kalk chemisch gebunden ist. Nach M. Berthelot[8]) führt die Umsetzung von Phosphorsäure bzw. Alkaliphosphat mit Kalkwasser über die Bildung von Tricalciumphosphat hinaus zu einer Verbindung, in der auf $1\,P_2O_5 : 4\,CaO$ kommen. Derselbe Verfasser bemerkt dazu, daß das entstandene Salz ein Analogon zu dem in der Natur vorkommenden Isoklas darstellt. Weitere Untersuchungen über die Reaktion zwischen Phosphorsäure und Kalkwasser führen F. Cameron und J. Bell[9]) durch. Sie beschreiben, daß die feste

---

[2]) J. Forchhammer: Pogg. **91**, 568 (1854) u. Liebigs Ann. **90**, 77 (1854).

[3]) M. H. Debray: C. r. **52**, 44 (1861).

[4]) C. Wittstein: J. B. **1866**, 168.

[5]) R. Warington: J. Chem. Soc. (= Journ. Chem. Soc. London) [2] **11**, 983 (1873).

[6]) E. Weinschenk: Z. Krist. **17**, 486 (1890).

[7]) O. Foerster: Z. f. angew. Chem. **5**, 13 (1892).

[8]) M. Berthelot: C. r. **132**, 1277 (1901).

[9]) F. K. Cameron u. J. Bell: Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1512 (1905).

Phase, die sich im Neutralpunkt im Gleichgewicht mit der Lösung befindet, aus Tricalciumphosphat besteht, bzw. aus einer festen Lösung fast gleicher Zusammensetzung. Dagegen sagt H. Bassett jr.[10]), daß Tricalciumphosphat weder in der Natur vorkommt noch künstlich hergestellt werden kann und gefällte Calciumphosphate aus einer Mischung von Di-Tri-Tetraphosphat sowie Calciumhydroxyd bestehen. Nach W. Oechsner de Coninck[11]) ist Tricalciumphosphat gegen Natronlauge beständig. In einer späteren Arbeit von H. Bassett jr.[12]) prägt dieser als erster den Namen Hydroxyl-Apatit für die Verbindung $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$. Hierin kann die Hydroxyl-Gruppe durch Fluor oder Chlor substituiert werden, aber genaue Angaben über die Bedingungen, unter denen dieser Apatit entsteht, fehlen. J. Lorah, H. Tartar und L. Wood[13]) veröffentlichen eine Darstellung für Hydroxyl-Apatit, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man Tricalciumphosphat mit Wasser kocht. Über das Verhalten von Calciumphosphaten in wäßrigen Lösungen berichten H. Danneel und K. Fröhlich[14]): „Aus Tricalciumphosphat und Wasser entsteht $Ca_4P_2O_9$, $CaHPO_4$ und ein 2,5 Salz $Ca_5H_2(P_2O_8)_2$". Gleichzeitig geben sie eine Darstellungsvorschrift für reines Tricalciumphosphat mit einer der Formel entsprechenden Zusammensetzung an. R. Klement[15]) findet bei der Hydrolyse von Dicalciumphosphat in phosphathaltigen Lösungen die Verbindung $6\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$. Einen großen Fortschritt zur Klärung des gesamten Fragekomplexes bedeutet die Arbeit von A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt (a. a. O.), die das Verhalten von Di-Tri- und Tetraphosphat in wäßrigen Lösungen untersuchten. Es wird von ihnen erstmalig auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen einwandfrei nachgewiesen, daß sich alle Calciumphosphate in Gegenwart von Wasser, entsprechend der Temperatur mehr oder minder schnell, in Hydroxyl-Apatit umwandeln. Zu „Superoxy-Apatit" gelangen G. Trömel und H. Möller[16]). M. Bredig, H. Franck und H. Füldner[17]) sehen in gefälltem Tricalciumphosphat eine apatit-ähnliche Phase, ein „Hydroxyl-Apatit-Tricalciumphosphathydrat-Mischkristall". Dieselben Forscher stellen auch Fluoroxy-

---

[10]) H. Bassett jr.: Z. anorg. allg. Chem. **59**, 1 (1908).

[11]) W. Oechsner de Coninck: Bull. de l'acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) 1911, 10.

[12]) H. Bassett jr.: J. Chem. Soc. London **111**, 620 (1917).

[13]) J. Lorah, H. Tartar u. L. Wood: Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1097 (1929).

[14]) H. Danneel u. K. Fröhlich: Z. f. anorg. allg. Chem. **188**, 14 (1930).

[15]) R. Klement: Z. f. physiol. Chem. **196**, 140 (1931).

[16]) G. Trömel u. H. Möller: Z. anorg. allg. Chem. **206**, 227 (1932).

[17]) M. A. Bredig, H. Franck u. H. Füldner: Z. Elektrochem. **38**, 158 (1932).

Mischapatit und Cyanamid-Apatit her[18]). A. Schleede[19]) berichtet, daß ein in wäßriger Lösung entstandener Chlor-Apatit nur ein Sechstel der theoretisch zu erwartenden Chlormenge aufgenommen hatte. Nach Angaben von A. Sanfourche und J. Henry[20]) hydrolysiert Tricalciumphosphat zu Hydroxyl-Apatit, desgleichen Dicalciumphosphat in Gegenwart von kleinen Mengen Tricalciumphosphat. Weitere Versuche von A. Sanfourche[21]) ergeben, daß die Fällung von Calciumphosphaten bei 100° zur Bildung von Tricalciumphosphat führt, welches sich zu Hydroxyl-Apatit umsetzt. W. Bale, M. Lefevre und H. Hodge[22]) stellen fest, daß käufliches Tricalciumphosphat aus Hydroxyl-Apatit besteht. G. Fouretier[23]) beschreibt, daß gefälltes neutrales Calciumphosphat sich zu wenig löslichem, kolloidalem Hydroxyl-Apatit hydrolysiert. Nach W. Wesly[24]) wird Wasser für Kesselanlagen aufbereitet, indem man Natriumphosphat zusetzt, woraufhin sich Tricalciumphosphat abscheidet.

Auch an Angaben für die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Calciumphosphat oder Apatit fehlt es im Schrifttum nicht. Nach P. Damsgaard-Soerensen[25]) soll eine Hydroxyl-Apatit-Fällung bei ihrer „titrimetrischen P-Bestimmung in Calciumhaltigen Lösungen" auftreten, dagegen erwähnt M. Kolthoff[26]), daß die Phosphorsäure nicht mit Kalkwasser titriert werden kann. Zu ähnlichen Feststellungen kommt auch G. Pyne[27]).

Die Darstellung von Apatiten im Schmelzfluß wird häufig beschrieben. H. Briegleb[28]) veröffentlicht eine Apatit-Darstellung durch Zusammenschmelzen von Natriumphosphat mit einem Überschuß an Calciumfluorid. Es entsteht dabei $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Bei A. Ditte[29]) finden wir Angaben über die Bildung von Apatitnadeln durch Erhitzen von Calciumphosphat und Natriumchlorid auf 1000° C. In einer späteren Arbeit beschreibt derselbe[30]) die Darstellung von Fluor-Apatit in der Schmelze. J. Hoskyns-Abrahall[31]) stellen

---

[18]) M. A. Bredig, H. Franck u. H. Füldner: Z. Elektrochem. **39**, 959 (1933).

[19]) A. Schleede: Vortrag am 1. 7. 1935 zu Königsberg.

[20]) A. Sanfourche u. J. Henry: Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 1215 (1933).

[21]) A. Sanfourche: Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 951 (1933).

[22]) W. F. Bale, M. Lefevre u. H. C. Hodge: Nat. **24**, 636 (1933).

[23]) G. Fouretier: C. r. 1937, 413.

[24]) W. Wesly: D. chem. Fabr. 15. 3. 1939.

[25]) P. Damsgaard-Soerensen: Kem. Maaned. nord. Handelsbl. kem. Ind. **15**, 73 (1934).

[26]) M. Kolthoff: Chem. Weekblad **12**, 662 (1915).

[27]) G. Pyne: Zentr. 1936 I, 1534.

[28]) H. Briegleb: Ann. **97**, 95 (1856).

[29]) A. Ditte: C. r. **94**, 1592 (1882).

[30]) A. Ditte: C. r. **99**, 792 (1884).

[31]) J. Hoskyns-Abrahall: Dissert. 1889, in: Z. Krist. **21**, 389 (1889).

auf Grund von Glühverlustbestimmungen an Apatiten fest, daß Fluor nicht durch Hydroxyl ersetzt werden kann, wohl aber durch Sauerstoff. Eine Beschreibung der Chlor-Spodiosit-Darstellung verdanken wir F. Cameron und Mc. Caughey[32]), die Tricalciumphosphat mit Calciumchlorid zu $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ schmelzen. Einen reinen Chlor-Apatit erhalten Verff. nur bei Anwendung eines Überschusses an Dicalciumphosphat. Der Fluor-Apatit, der aus Mononatriumphosphat und Calciumfluorid hergestellt wurde, war dagegen nicht rein, sondern enthielt Fluoritkristalle. Eine andere Darstellung veröffentlicht R. Nacken[33]), der Calciumfluorid mit überschüssigem Calciumphosphat schmilzt und die entstandene Verbindung auf Grund der gefundenen Analysendaten als reinen Fluor-Apatit identifiziert. Bei der Darstellung von Apatiten beobachtet F. Zambonini[34]), daß viele Vertreter dieser Gruppe in ihrer Zusammensetzung nicht dem „Normal-Apatit" von Carnot (a. a. O.) entsprechen. Ihre Struktur ergibt sich aus der Formel $m \cdot Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(O, (OH)_2, Cl_2, F_2)$, wobei $m > 3$ ist. G. Trömel und H. Möller (a. a. O.) beschreiben erstmalig die durch röntgenographische Untersuchungen sichergestellte Darstellung von Tricalciumphosphat durch Glühen von gefälltem Hydroxyl-Apatit, der saures Phosphat adsorbiert enthält. Auch F. Körber und G. Trömel[35]) berichten von der Darstellung des Tricalciumphosphates. G. Trömel[36]) bestimmt die Schmelzpunkte von Fluor- und Chlor-Apatit. Während A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt (a. a. O.) sowie andere das Entstehen eines Oxy-Apatites ablehnen, berichten S. Hendricks, W. Hill, K. Jacob und M. Jefferson[37]) über eine Darstellung von Oxy-Apatit aus Hydroxyl-Apatit durch Glühen bei 900° C. Dann beschreibt S. Hendricks in Gemeinschaft mit M. Jefferson und V. Mosley[38]) röntgenographische Untersuchungen, die die Existenz von Fluor-Apatit und seiner isomorphen Vertreter Carbonat-, Oxy-, Hydroxyl-, Chlor-, Brom- und Jod-Apatit zeigen. Auch ein Hydrat des Tricalciumphosphat von der Formel $Ca_9(H_2O)(PO_4)_6$ sowie die Verbindung $Ca_{10}(CO_3)(H_2O)(PO_4)_6$ kann nachgewiesen werden, „obgleich sich alle diese Verbindungen nur wenig vom Hydroxyl-Apatit-Typus röntgenkristallographisch" unterscheiden. Schließlich veröffentlicht im Jahre 1933 L. Borgström[39])

---

[32]) F. Cameron u. W. Mc. Caughey: Journ. of Physik. Chem. 15, 463 (1911).

[33]) R. Nacken: Z. f. Min. 1912, 545.

[34]) F. Zambonini: C. r. 162, 919 (1916).

[35]) F. Körber u. G. Trömel: Z. Elektrochem. angew. 38, 578 (1932).

[36]) G. Trömel: Z. physik. Chem. 158, 422 (1932).

[37]) S. B. Hendricks, W. Hill, K. Jacob, M. Jefferson: Ztrlb. 1932, 1423.

[38]) S. Hendricks, M. Jefferson, V. Mosley: Z. Krist., Krist. Geom. 81, 352 (1932).

[39]) L. Borgström: Ztrlb. 1933, 2074.

die Schmelzflußdarstellung von reinem „Natrium-Fluor-Apatit" von der Formel $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot NaF$.

Die Mineralogen beschäftigen sich ebenfalls mit den Apatiten. Schon im Jahre 1827 berichtet H. Rose[40]), daß in Apatiten auf 3 Atome basisch phosphorsauren Kalk 1 Atom Calciumchlorid oder Calciumfluorid kommt. G. Damour[41]) findet einen „Hydro-Apatit", dessen Formel er zu $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 \cdot 3\,H_2O$ berechnet. H. Sainte-Claire Deville und H. Caron[42]) bestätigen die Untersuchungen von H. Rose über Apatite, in denen Chlor durch Fluor ersetzt werden kann. W. Brögger und H. Bäckström[43]) entdecken ein neues Mineral, den Dahllit, dessen Formel sich auf Grund von Analysen zu $4\,Ca_3P_2O_8 \cdot 2\,CaCO_3 \cdot H_2O$ berechnet. Die Verfasser fanden in ihm keinen freien Kalkspat und betonen daher, daß es sich hier nicht etwa um eine Mischung, sondern um eine Verbindung von Kalkspat mit Apatit handelt. Auf Grund einer größeren Anzahl von Analysen führt A. Carnot[44]) den Begriff des „Normal-Apatit" ein, unter dem er reinen Fluor-Apatit versteht. Mancherlei Abweichungen innerhalb der Versuchsergebnisse lassen z. B. auf die Existenz eines Carbonat-Apatites schließen, da das Carbonat nicht als Verunreinigung anzusehen ist. Andererseits fällt F. Rammelsberg[45]) der zu kleine Fluor- bzw. Chlorgehalt mancher Phosphate auf, doch lehnt er aus chemischen Gründen die vor ihm verschiedentlich geäußerte Ansicht einer Isomorphie von Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ab. T. Schaller[46]) veröffentlicht eine Arbeit, aus der hervorgeht, daß Dahllit mit Podolit identisch ist und beide Körper apatitähnliche Struktur aufweisen. Auch Wl. Tschirwinsky[47]) untersucht den Podolit, dem er auf Grund von Analysen die Formel $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ gibt. A. Rogers[48]) schlägt für eine Verbindung vom Typus $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ den Namen „Völckerit" vor, da Voelcker[49]) — der diesen Körper analysierte — als erster auf ein Defizit an Chlor oder Fluor hinwies. Nach Rogers legt der Ersatz zweier Atome Fluor durch 1 Atom Sauerstoff die Vermutung nahe, daß der Voelckerit, auch Oxy-Apatit genannt, isomorph dem Fluor-Apatit ist. Dagegen hält er es für unwahrscheinlich, daß der Francolit: $Ca_8CaF_2(PO_4)_6 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$ in die Gruppe der Apatite gehört.

---

[40]) H. Rose: Pogg. **9**, 185 (1827).
[41]) G. Damour: J. B. 1856, 874.
[42]) H. Sainte-Claire Deville u. H. Caron: Ann. Chim. Phys. 3, **67**, 443 (1863).
[43]) W. Brögger u. H. Bäckström: Z. Krist. **17**, 426 (1890).
[44]) A. Carnot: C. r. **122**, 1375 (1896).
[45]) F. Rammelsberg: Z. Krist. **31**, 618 (1899).
[46]) T. Schaller: Z. Krist. **48**, 559 (1910).
[47]) Wl. Tschirwinsky: Z. Krist. **47**, 389 (1910).
[48]) A. F. Rogers: Z. Krist. **52**, 209 (1913).
[49]) F. Voelcker: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 1883, **16**, 2460.

Auch die in den Knochen enthaltenen Calciumphosphate lassen es möglich erscheinen, daß in ihnen Apatite vorkommen. Schon im Jahre 1849 kann W. Heintz[50]) bei der Analyse von Knochen feststellen, daß sie einen Stoff enthalten, in dem auf 3 Atome basisch phosphorsauren Kalk 1 Atom Calciumchlorid bzw. Calciumfluorid kommt. C. Aeby[51]) weist auf den Unterschied hin, der zwischen der Zusammensetzung des Zahnschmelzes von der Formel $Ca_3(PO_4)_2$ und der der Knochen von der Formel $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ besteht. In einer späteren Arbeit[52]) findet er jedoch andere Analysenergebnisse, woraus F. Wibel[53]) die Formel: $(6\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O \cdot 2\,CaO \cdot CO_2)$ 3 aqua berechnet. In einer Polemik[54]) gegen Wibel[55]) besteht Aeby auf seiner alten Formel. Auch van Bemmelen[56]) stellt bei der Untersuchung der in den Knochen vorkommenden Phosphate fest, daß die basischen Äquivalente die sauren überwiegen; jedoch hält er eine Apatit-Struktur für unwahrscheinlich und nimmt vielmehr das Vorliegen eines Absorptionskomplexes an. Th. Gaßmann[57])[58]) erklärt, daß die Grundsubstanz der Knochen „Phosphatocalciumcarbonat" ist und kann aus dieser Substanz durch Umsetzung mit Calciumchlorid bzw. Bariumchlorid das „Phosphatocalciumchlorid" herstellen. Nach R. Klement[59]) bestehen die Knochen aus Hydroxyl-Apatit, dem geringe Mengen Calciumcarbonat beigemengt sein können. Daher lehnt er T. Gaßmann ab. Auf eine Polemik desselben[60]) antwortet R. Klement[61]), daß die Umsetzung von „Phosphatocalciumcarbonat" kein Beweis für das Auftreten dieser Verbindung ist. Außerdem stützt sich R. Klement in Gemeinschaft mit G. Trömel[62]) auf röntgenographische Untersuchungen. T. Gaßmann[63]) nimmt daher später Carbonat-Apatit als Knochenbestandteil an. — Die von Gabriel[64]) beschriebene Beobachtung, daß geglühte Knochenasche rosafarben ist, konnten E. Tiede und H. Chomse[65]) mit dem Cu_2O-Gehalt derselben erklären.

---

[50]) W. Heintz: Pogg. **77**, 267 (1849).
[51]) C. Aeby: J. prakt. Chem. N. F. **5**, 308 (1872).
[52]) C. Aeby: ebenda Nr. F. **6**, 169 (1873).
[53]) F. Wibel: ebenda N. F. **6**, 114 (1873).
[54]) C. Aeby: ebenda N. F. **9**, 469 (1874).
[55]) F. Wibel: ebenda N. F. **9**, 113 (1874).
[56]) Van Bemmelen: Z. anorg. allg. Chem. **15**, 90 (1897).
[57]) Th. Gaßmann: Z. f. physiol. Chem. **83**, 403 (1913).
[58]) Th. Gaßmann: ebenda **90**, 250 (1914).
[59]) R. Klement: ebenda **184**, 132 (1929).
[60]) Th. Gaßmann: Z. f. physiol. Chem. **185**, 234 (1929).
[61]) R. Klement: Z. f. physiol. Chem. **185**, 237 (1929).
[62]) R. Klement u. G. Trömel: ebenda **213**, 263 (1932).
[63]) Th. Gaßmann: Ber. dtsch. Chem. Ges. **70**, 41 (1937).
[64]) Gabriel: Z. f. physiol. Chem. **18**, [1894] 299.
[65]) E. Tiede u. H. Chomse: Ber. d. dtsch. Chem. Ges. 1934, **67**, 1992.

Eigene Versuche.

Das umfangreiche Schrifttum enthält nur wenige einwandfreie Nachweise über die Existenz der verschiedenen Apatite in wäßriger Lösung. In folgenden Versuchen soll hierzu ein Beitrag geliefert werden, indem die Methode der acidimetrischen Titration bei konstanter p_H nach W. Rathje[66]) angewandt wurde, deren Grundgedanken kurz erläutert seien.

Wird zu der Lösung eines Salzes MeX einer starken Base und einer starken Säure eine schwache Säure HY zugefügt, deren Anion Y' mit dem Kation $Me^{\cdot}$ des Salzes eine schwerlösliche Verbindung bildet, so findet folgende Reaktion statt:

$$MeX + HY \rightleftharpoons MeY + HX.$$

Das Entstehen von starker Säure HX bei dieser Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, dessen Lage von der Dissoziation von HX und HY und der Schwerlöslichkeit von MeY abhängig ist. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes von links nach rechts ist möglich, wenn die frei werdende starke Säure HX in dem Maße wie sie entsteht, neutralisiert wird. Experimentell kann dieses dadurch geschehen, daß zu der neutral reagierenden Lösung von MeX die schwache Säure HY allmählich zugegeben und gleichzeitig durch Zugabe von Natronlauge die Reaktion der Lösung z. B. gegen einen Indikator dauernd konstant und neutral gehalten wird:

$$MeX + HY + NaOH \leftrightarrow MeY + NaX + H_2O$$

Je mehr HX und je weniger HY dissoziiert ist, und je schwerlöslicher MeY ist, um so mehr verläuft die Reaktion von links nach rechts und um so schärfer ist der Umschlagspunkt des Indikators. Bei günstigen Bedingungen, wenn die schwache Säure als puffernde Substanz praktisch vollständig in den Niederschlag gelangt ist, kann der Umschlag fast ebenso scharf sein wie bei der Titration einer starken Säure. Bei Entstehen von Niederschlägen unbekannter Zusammensetzung kann das Mengenverhältnis $\frac{\text{Natronlauge}}{\text{schwache Säure}}$ eine Klärung ihrer Zusammensetzung ermöglichen. Diese Anwendungsart der acidimetrischen Titration bei konstanter p_H wurde benutzt, um die Darstellungsmöglichkeit und Existenzfähigkeit von Apatiten in Gegenwart von Wasser zu untersuchen.

---

[66]) W. Rathje: Bisher unveröff. — Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle Herrn Dr. W. Rathje für seine Mitteilungen zu danken.

Die Bedingungen für eine intensive Hydrolyse, die nach den Arbeiten verschiedener Autoren[67]) zur Bildung der Apatite notwendig ist, sind gegeben, wenn eine Calciumsalzlösung und eine Phosphorsäurelösung im stöchiometrischen Mengenverhältnis in siedendes Wasser zugegeben werden und die Reaktion mit Hilfe von Natronlauge ständig gegen einen Indikator neutral gehalten wird. Bei Bildung von Hydroxyl-Apatit findet nach W. Rathje (a. a. O.) folgende Reaktion statt:

[1] $$10\,Ca(NO_3)_2 + 6\,H_3PO_4 + 20\,NaOH \longrightarrow 3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + 20\,NaNO_3 + 18\,H_2O.$$

Bei Bildung anderer Apatite muß, wenn außerdem noch Anionen zugesetzt werden, welche in den Apatitkomplex eingehen, folgende Reaktion eintreten:

[2] $$10\,Ca(NO_3)_2 + 6\,H_3PO_4 + 18\,NaOH + 2\,NaX \longrightarrow 3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2 + 20\,NaNO_3 + 18\,H_2O.$$

Nach Gleichung (2) wird also zur Entstehung von Fluor-Chlor-Brom-Jod-Sulfat-Apatit (in bezug auf die angewandte Menge Phosphorsäure) 10 % weniger Natronlauge verbraucht als zur Bildung von Hydroxyl-Apatit. Eine Entstehung und Mitausfällung von Calciumfluorid, -bromid, -jodid, oder -sulfat ist, wie aus folgender Gleichung hervorgeht, bei Calciumsalzüberschuß ohne Einfluß auf das Titrationsergebnis:

$$Ca(NO_3)_2 + 2\,NaF = CaF_2 + 2\,NaNO_3.$$

Es ist daher aus dem Verbrauch an Natronlauge ersichtlich, ob das betreffende Anion in den Apatitkomplex eingelagert wurde, oder ob ausgefallener Apatit verunreinigt wurde. Durch chemische Analyse der ausgefällten Niederschläge ist dieser Nachweis nur schwierig zu erbringen.

Die zur Entstehung von Fluor-Chlor-Brom-Jod- und Sulfat-Apatit erforderliche Menge Natronlauge ist ebenso groß wie die zur Bildung von Tribariumphosphat verbrauchte, welches nach W. Rathje[68]) die Formel $Ba_3(PO_4)_2$ besitzt:

[3] $$9\,BaCl_2 + 6\,H_3PO_4 + 18\,NaOH \longrightarrow 3\,Ba_3(PO_4)_2 + 18\,NaCl + 18\,H_2O$$

Die zur Bildung von Hydroxyl-Apatit und Tribariumphosphat nach Gl. (1) und (3) ersichtlichen Mengenverhältnisse $\frac{\text{ccm NaOH}}{\text{ccm } H_3PO_4}$ können also als Eichwerte für die Darstellung von anderen Apatiten benutzt werden.

---

[67]) A. Schleede, W. Schmidt, H. Kindt (a. a. O.); A. Sanfourche (l. c.), H. Danneel u. K. Fröhlich (a. a. O.); J. Lorah, H. Tartar, L. Wood (a. a. O.); R. Klement: Z. anorg. allg. Chem. **237**, 161 (1938).

[68]) W. Rathje: Bisher unveröff.

Zur Ausführung der Versuche wurden aus je 1 Bürette Calciumnitrat bzw. Bariumchlorid und Phosphorsäurelösung in 1 Liter siedendes Wasser tropfenweise zugegeben, das mit einem Indikator versetzt war. Durch gleichzeitige Zugabe von $^1/_{10}$ n Natronlauge aus einer dritten Bürette wurde die Reaktion in der Nähe des Umschlagspunktes des Indikators gehalten. Die Konzentrationen der Lösungen (11,8 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ pro 1 bzw. 12,22 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ pro 1 und 14,70 g 20 %ige H_3PO_4 pro l) waren so eingestellt, daß die in gleichen Volumina enthaltenen Substanzmengen stöchiometrisch nach Gl. (1) und (3) zu Hydroxyl-Apatit bzw. Tribariumphosphat reagieren konnten. Während der Titration wurde darauf geachtet, daß die Calciumnitrat- bzw. Bariumchloridlösung und die Phosphorsäurelösung gleich schnell aus den Büretten austropften und die Geschwindigkeit der herausfließenden Lösungen etwa 1 ccm pro Minute nicht überstieg. Die bei Benutzung verschiedener Indikatoren angewandten Mengen Calciumnitrat- bzw. Bariumchlorid- und Phosphorsäurelösungen sowie die zur Neutralisation verbrauchten Mengen Natronlauge sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Titrationswerte bei Ausfällung von Hydroxyl-Apatit.

NaOH	H_3PO_4	$\frac{NaOH}{H_3PO_4}$	zugetropfte Menge $Ca(NO_3)_2$	Indikator
ccm	ccm		ccm	
44,87	41,05	1,093		
44,15	40,40	1,093		
46,15	42,10	1,096	45	Bromthymolblau[69])
45,21	41,36	1,093		p_H: 6—7,6
45,11	41,20	1,095		
43,80	40,00	1,095		
46,28	42,31	1,094	45	Phenolrot
44,23	40,41	1,094		p_H: 6,8—8,4
45,10	41,17	1,095		
46,81	42,75	1,095	45	Methylrot
45,59	41,70	1,093		p_H: 4,4—6,0

Der Wert des Quotienten $\frac{NaOH}{H_3PO_4}$ der Hydroxyl-Apatit-Titration beträgt im Mittel: 1,094.

[69]) Bei Siedetemperatur liegt das Umschlagsgebiet der verwendeten Indikatoren etwa um $^1/_2$ Stufe höher.

Tabelle 2.

Titrationswerte bei Ausfällung von Tribariumphosphat.

NaOH	H_3PO_4	$\frac{NaOH}{H_3PO_4}$		Indikator
ccm	ccm			
41,53	42,00	0,989	Mittel	
45,16	4580	0,986	0,987	Bromthymolblau
48,66	49,30	0,987		

Aus den Mengenverhältnissen der Titration des Hydroxyl-Apatites erkennt man, daß die Titrationsergebnisse unabhängig von der Wahl des Indikators sind. Weiterhin ist ersichtlich, daß bei der Titration des Tribariumphosphates fast genau 10 % weniger Natronlauge verbraucht wurde als bei der Titration des Hydroxyl-Apatites. Die Reaktionen verlaufen daher sehr vollständig nach Gl. (1) und (3).

Nachdem durch diese Titrationen die Eichwerte zur Erhaltung von Hydroxyl-Apatit einerseits und Fluor-Chlor-Brom-Jod-Sulfat-Apatit andererseits festgelegt worden waren, wurden Titrationen zur Darstellung der anderen Apatite nach Gl. (2) ausgeführt, indem aus einer 4. Bürette Kaliumfluoridlösung zugetropft wurde. Ihre Konzentration (0,64 g KF pro l) war nach Gl. (2) passend zu den Konzentrationen der anderen Lösungen eingestellt. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Titrationsergebnisse wurden durch Zufügen von steigenden Mengen Kaliumfluoridlösung erhalten, um hieraus den Einfluß der angewandten Menge Kaliumfluoridlösung auf die Bildung des Fluor-Apatites zu ersehen.

Tabelle 3.

Titrationsergebnisse bei Darstellung von Fluor-Apatit.

NaOH	H_3PO_4	KF	$Ca(NO_3)_2$	$\frac{NaOH}{H_3PO_4}$
ccm	ccm	ccm	ccm	
43,76	40,00	—	40,00	1,094
42,00	40,00	10,00	40,00	1,050
41,04	40,00	20,00	40,00	1,026
40,12	40,00	30,00	40,00	1,003
39,76	40,00	40,00	40,00	0,994[70])

Aus dem Minderverbrauch an Natronlauge gegenüber der Ausfällung an Hydroxyl-Apatit ist ersichtlich, daß ein Gemisch von Fluor- und Hydroxyl-Apatit entstanden ist. Der beobachtete Indikatorumschlag wurde bei Zusatz bis etwa 30 ccm Kaliumfluoridlösung wesentlich schärfer gefunden als bei der Darstellung des Hydroxyl-Apatites. Dieses dürfte durch die geringere Löslichkeit (s. unten) des

[70]) unscharfer Umschlag.

wahrscheinlich isomorphen Gemisches bedingt sein. Hiermit übereinstimmend beschreiben A. Schleede, B. Meppen und B. Jörgensen[71]), daß natürliche Gemische von Fluor-Apatit und Hydroxyl-Apatit ebenfalls eine geringere Lösungsgeschwindigkeit in Zitronensäure aufweisen wie reiner natürlicher Hydroxyl-Apatit. Eine Bildung von reinem Fluor-Apatit wurde, wie aus den Mengenverhältnissen hervorgeht, nie beobachtet, sondern bei den beschriebenen Bedingungen (Siedepunkt, neutrale Reaktion) entsteht nur ein Gemisch von Fluor- und Hydroxyl-Apatit. Bei Steigerung der zugetropften Kaliumfluoridmenge über 30 ccm bis auf den zur Bildung von Fluor-Apatit theoretisch notwendigen Wert (40 ccm), wurde ein unscharfer Umschlagspunkt (gelöstes Phosphat) beobachtet. Dieses dürfte auf einer Zersetzung des Apatites bei höherer F'-Konzentration unter Bildung von schwerlöslichem Calciumfluorid beruhen:

[4] $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 6\,KF + 6\,H_2O \rightarrow 4\,CaF_2 + 6\,CaHPO_4 + 6\,KOH.$

Das Auftreten dieser Reaktion wird unten durch weitere Versuche nachgewiesen. Es sind also 2 Reaktionen zu unterscheiden: Bei geringer F-Konzentration bildet sich Fluor-Apatit, bei höherer Fluor-Konzentration tritt eine Zersetzung des eben gebildeten Apatites ein[72]).

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Hydroxyl-Apatites und des Hydroxyl-Fluor-Apatit-Gemisches (etwa 50 % Fluor-Apatit) wurden etwa 10 mg Niederschlag in etwa 10 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser suspendiert, dessen p_H-Wert durch Zufügen geringer Mengen Salzsäure und Natronlauge verschieden eingestellt war. Unter öfterem Umschütteln wurde 1 Woche lang gut verschlossen stehengelassen, filtriert und die gelöste Menge P_2O_5 nach der Molybdänblaumethode nach Tischer[73]) kolorimetrisch bestimmt.

Tabelle 4.
Löslichkeit von Hydroxyl- und Fluor-Apatit.

p_H	Hydroxyl-Apatit	Fluor-Hydroxyl-Apatit-Gemisch
	γ P_2O_5/10 ccm	γ P_2O_5/10 ccm
6,0	29	16
6,9	20	11
8,0	17	8

[71]) A. Schleede, B. Meppen u. B. Jörgensen: Angew. Chem. **17**, 316 (1939).

[72]) Es besteht die Möglichkeit, daß in wäßrigen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Hydroxyl- und Fluor-Apatit vorliegt: $FA + OH' \leftrightarrow HA + F'$. Hierzu analog ist das Gleichgewicht bei höherer Temperatur: $FA + H_2O \leftrightarrow HA + HF$, auf Grund dessen es möglich ist, in technischem Maßstabe Fluor-Ap. durch Erhitzen mit strömendem Wasserdampf in Hydrox.-A. umzuwandeln (D.R.P.).

[73]) J. Tischer: Z. f. Pflanzenernährg. **33**, 192 (1934).

Man erkennt, daß das Fluor-Hydroxyl-Apatit-Gemisch bei allen untersuchten p_H-Werten schwerer löslich ist als der reine Hydroxyl-Apatit.

Mit der Löslichkeit hängt eng die praktisch wichtige Düngewirkung zusammen, zu deren angenäherter Bestimmung die „Keimpflanzen-Methode nach H. Neubauer" herangezogen werden kann. Zur Ausführung eines Versuches wurden je 15 mg P_2O_5 enthaltender Hydroxyl-Apatit bzw. Hydroxyl-Fluor-Apatit mit 400 g Glassand vermischt und dieser im Modell hergestellte „Boden" mit 100 Roggenkörnern besät. Die keimenden jungen Pflanzen wurden nach einer Wachstumszeit von 18 Tagen geerntet, getrocknet, verascht und in der Asche die Phosphorsäure bestimmt. Der Mehrgehalt gegenüber einem Blindversuch mit reinem Glassand gibt die aufgenommene Menge Phosphorsäure an, die als Maßstab für die „Pflanzenwurzellöslichkeit" angesehen werden kann.

Tabelle 5.

Phosphorsäuregehalt der Keimpflanzen nach Neubauer.

Blindversuch	Aufgenommene Menge Phosphorsäure aus: Hydroxyl-Apatit	Fluor-Apatit
mg	mg	mg
15,5	32,5	22,0
15,0	32,0	22,0

Wie man aus der Tabelle ersieht, ist die „Pflanzenwurzellöslichkeit" des Fluor-Apatites geringer als die des Hydroxyl-Apatites und befindet sich hiermit in Übereinstimmung mit den Versuchen, die zur Löslichkeitsbestimmung des Fluor-Apatites sowie Hydroxyl-Apatites in Wasser ausgeführt wurden.

Ein unterschiedliches Verhalten zeigte reiner Hydroxyl-Apatit und das Fluor-Hydroxyl-Apatit-Gemisch gegenüber Alizarinlösung: Die Niederschläge wurden etwa 1/4 Stunde lang mit schwach alkalischer Alizarinlösung zum Sieden erhitzt und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (bis zum Farbumschlag des Alizarin) abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der reine Hydroxyl-Apatit-Niederschlag zeigte ein violettes Aussehen, während das Fluor-Hydroxyl-Apatit-Gemisch nur schwach gefärbt war. Dieselbe Erscheinung trat auf, als zur Darstellung des Hydroxyl-Apatites und des Fluor-Hydroxyl-Apatit-Gemisches durch Titration das vorgelegte Wasser mit Alizarin als Indikator versetzt war und die ausgefallenen Niederschläge mit heißem Wasser ausgewaschen waren: Hydroxyl-Apatit war violett gefärbt und das Gemisch von Fluor- und Hydroxyl-Apatit war fast farblos.

Es liegt daher die Annahme nahe, daß die OH-Gruppen des Hydroxyl-Apatites mit Alizarin eine Anlagerungsverbindung (Farblack) bilden können, während Fluor-Apatit hierzu nicht fähig ist.

Zur Untersuchung der Existenzfähigkeit von Chlor-Brom-Jod-Apatit in wäßriger Lösung wurde wie zur Darstellung des Fluor-Apatites verfahren, indem die oben benutzten Phosphorsäure- und Calciumnitratlösungen zu siedenden Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid, -bromid, -jodid[74]) zugetropft wurden, deren Konzentrationen bis zur halben Sättigung bei Siedetemperatur gesteigert wurden. Die Reaktion der Lösungen wurde gegen Bromthymolblau mit n/10-Natronlauge neutral gehalten. Die erhaltenen Titrationsergebnisse sind in Tabelle 6, 7, 8 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Titrationsergebnisse der „Chlor-Apatit"-Darstellung.

NaOH	H_3PO_4	$\frac{NaOH}{H_3PO_4}$	Indikator
ccm	ccm		
47,20	43,07	1,096	
48,24	44,10	1,094	Bromthymolblau
45,00	41,05	1,096	

Tabelle 7.

Titrationsergebnisse der „Brom-Apatit"-Darstellung.

NaOH	H_3PO_4	$\frac{NaOH}{H_3PO_4}$	Indikator
ccm	ccm		
47,17	43,00	1,097	
45,44	41,50	1,095	Bromthymolblau
48,52	44,31	1,095	

Tabelle 8.

Titrationsergebnisse der „Jod-Apatit"-Darstellung.

NaOH	H_3PO_4	$\frac{NaOH}{H_3PO_4}$	Indikator
ccm	ccm		
43,72	40,00	1,093	
49,11	44,85	1,095	Bromthymolblau
46,69	42,60	1,094	

[74]) Die verwendeten Substanzen (Kahlbaum z. Anal.) zeigten gegenüber Bromthymolblau eine schwach alkalische Reaktion. Ihre gemäß Gl. (2) eingewogenen Lösungen wurden mit Hilfe einiger Tropfen n/100 Salzsäure neutralisiert.

Die bei der Darstellung von „Chlor-, Brom-, Jod-Apatiten" erhaltenen Titrationsergebnisse zeigen, daß in allen Fällen dasselbe Mengenverhältnis wie beim Hydroxyl-Apatit gefunden wurde. Es hat sich mithin kein Chlor-Brom-Jod-Apatit gebildet.

Die Darstellung von mikrokristallinem Hydroxyl-Apatit in hoher Reinheit nach der acidimetrischen Titration ergab die Möglichkeit, die Existenzfähigkeit der Apatite nach einer anderen Methode zu untersuchen: Reiner Hydroxyl-Apatit wurde mit Lösungen von Natriumfluorid, -carbonat und -sulfat in steigenden Konzentrationen behandelt. Da als Voraussetzung für die Existenzfähigkeit eines Apatites bei Gegenwart von Wasser dessen Löslichkeit geringer sein muß als die des Hydroxyl-Apatites, muß hierbei ein Absinken der Löslichkeit die Entstehung eines Apatites anzeigen.

Zur Ausführung der Versuche wurden 10 mg ausgefällter Hydroxyl-Apatit mit 10 ccm der betreffenden Lösung in ein Reagenzglas eingeschmolzen und 2 Tage lang unter öfterem Umschütteln im Trockenschrank auf 90° erwärmt. Nach Öffnen der Reagenzgläser wurde noch heiß durch ein trockenes Filter filtriert und im Filtrat die Phosphorsäure nach T i s c h e r (l. c.) bestimmt.

T a b e l l e 9.

Hydroxyl-Apatit (10 mg), suspendiert in Natriumfluorid-Lösung steigender Konzentration.

mg NaF/10 ccm	γ gelöster P_2O_5/10 ccm
—	23
0,052	14
0,104	10
0,208	36
0,312	44
0,416	49
0,624	56
0,840	65

T a b e l l e 10.

Hydroxyl-Apatit (10 mg), suspendiert in Soda-Lösung steigender Konzentration.

mg Na_2CO_3/10 ccm	γ gelöster P_2O_5/10 ccm
—	23
0,132	25
0,265	27
0,530	33
0,795	38
1,060	45

Tabelle 11.

Hydroxyl-Apatit (10 mg), suspendiert in Natriumsulfat-Lösung steigender Konzentration.

mg Na_2SO_4/10 ccm	γ gelöster P_2O_5/10 ccm
—	23
0,177	25
0,355	26
0,710	29
1,065	32
1,420	37

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß bei geringer Fluor-Konzentration (Tab. 9) die Löslichkeit abnimmt und bei größerer Fluor-Konzentration wieder ansteigt. Bei Einwirkung von Natriumkarbonat und -sulfatlösung (Tab. 10 u. 11) ist ein derartiges Minimum nicht festzustellen, sondern die Löslichkeit steigt mit größer werdenden Konzentrationen an. Aus dem Auftreten eines Minimums der Löslichkeit bei geringer Fluor-Konzentration kann geschlossen werden, daß Fluor-Apatit gebildet wurde. Das Ansteigen der gelösten Phosphorsäuremenge bei höherer Konzentration an Natriumfluorid, -karbonat und -sulfat dürfte durch Zersetzung des Hydroxyl-Apatites unter Bildung von schwerlöslichem Calciumfluorid, -karbonat und -sulfat nach folgender Reaktion bedingt sein:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + \begin{matrix} 20\,NaF \\ 10\,Na_2CO_3 \\ 10\,Na_2SO_4 \end{matrix} = \begin{matrix} 10\,CaF_2 \\ 10\,CaCO_3 \\ 10\,CaSO_4 \end{matrix} + 6\,Na_3PO_4 + 2\,NaOH$$

Das Auftreten dieser Reaktion konnte dadurch bestätigt werden, daß bei Einwirkung von Natriumfluoridlösung und Natriumsulfatlösung, die mit wenig Salzsäure gegen Bromthymolblau neutralisiert waren, auf reinen ausgefällten Hydroxyl-Apatit bei Siedetemperatur eine stark alkalische Reaktion auftrat. Im Filtrat konnte weiterhin auch bei der Einwirkung von Natriumkarbonatlösung Phosphorsäure in größerer Menge nachgewiesen werden. Ein weiterer Nachweis für die Zersetzung des Hydroxyl-Apatites durch Natriumfluorid, -karbonat und -sulfatlösungen konnte dadurch erbracht werden, daß in Debeye-Scherrer-Diagrammen der auf etwa 500° geglühten Niederschläge neben den Apatit-Interferenzen die charakteristischen CaF_2-, $CaCO_3$-, $CaSO_4$-Linien auftreten.

Die Bildung von löslichem Phosphat erklärt auch den unscharfen Umschlagspunkt bei höherer Fluor-Konzentration während der direkten Ausfällung von Fluor-Apatit bei konstanter p_H.

Die Entstehung eines Gemisches von Hydroxyl-Apatit und Calciumsalz nebeneinander läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß die in den zahlreichen Angaben des Schrifttums als Fluor-, Chlor-,

Brom-, Jod-, Sulfat- und Karbonat-Apatit bezeichneten Mineralien ebenfalls nur Gemische darstellen.

Der Nachweis der Bildung von Apatiten in Gegenwart von Wasser kann weiterhin in einfacher Weise dadurch geführt werden, daß Hydroxyl-Apatit zusammen mit den schwerlöslichen Calciumsalzen in wäßrigen Suspensionen zum Sieden erhitzt wird. Da als Voraussetzung für die Existenz eines Apatites in Gegenwart von Wasser dessen Löslichkeit geringer sein muß als die des Hydroxyl-Apatites, muß bei Apatitbildung folgende Reaktion auftreten:

$$HA + CaX \longrightarrow XA + Ca(OH)_2.$$

Die Bildung eines Apatites muß sich also durch das Auftreten einer alkalischen Reaktion kenntlich machen.

Zur Ausführung der Versuche wurde eine wäßrige Suspension von Hydroxyl-Apatit und eine wäßrige Suspension von Calciumfluorid-, karbonat bzw. -sulfat zum Sieden erhitzt und die Reaktion mit Hilfe von wenig Salzsäure gegen Phenolphtalein derartig eingestellt, daß eine Rotfärbung gerade verschwunden war. Sodann wurden die Suspensionen zusammengegossen und weiter zum Sieden erhitzt. Nach einigen Sekunden wurde im Falle des Calciumfluorid eine Rotfärbung des Phenolphtalein bemerkt, die sich innerhalb von 2 Minuten bis zu ihrem Höchstwert verstärkte, in den anderen Fällen wurde nicht die geringste Spur einer Rotfärbung wahrgenommen. Es fand also in Übereinstimmung zum Ergebnis der acidimetrischen Titration eine Bildung von Fluor-Apatit statt, eine Entstehung von Karbonat- und Sulfat-Apatit wurde nicht beobachtet.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß neben Hydroxyl-Apatit nur Fluor-Apatit bei Anwesenheit von Wasser existenzfähig ist und Chlor-, Brom-, Jod-, Sulfat- und Karbonat-Apatit bei Gegenwart von Wasser nicht dargestellt werden konnten.

Die Untersuchung geschah:

1. Durch eine Methode der acidimetrischen Titration bei konstanter p_H nach W. Rathje,
2. durch Einwirkung von Natriumfluorid-, sulfat- und karbonatlösungen steigender Konzentration auf reinen mikrokristallinen Hydroxyl-Apatit und Bestimmung der gelösten Phosphorsäure, wobei eine Zersetzung des Hydroxyl-Apatites unter Bildung von schwerlöslichem Calciumfluorid-, sulfat- und -karbonat nach folgender Gleichung stattfindet:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + \begin{matrix} 20\,NaF \\ 10\,Na_2SO_4 \\ 10\,Na_2CO_3 \end{matrix} = \begin{matrix} 10\,CaF_2 \\ 10\,CaSO_4 \\ 10\,CaCO_3 \end{matrix} + 6\,Na_3PO_4 + 2\,NaOH.$$

Hierdurch wurde es wahrscheinlich gemacht, daß die Mineralien Sulfat- und Karbonat-Apatit-Gemische von Hydroxyl- bzw. Fluor-Apatit und Calciumsulfat und Calciumkarbonat darstellen.

3. Durch Einwirkung von Calciumfluorid, Calciumsulfat und Calciumkarbonat auf reinen mikrokristallinen Hydroxyl-Apatit, wobei folgende Reaktion erfolgen kann: $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + CaX_2 \rightleftarrows 3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2 + 2\,OH'$ ($X = F, \frac{SO_4}{2}, \frac{CO_3}{2}$).

Das Auftreten einer alkalischen Reaktion ist ein Kennzeichen für die Bildung eines Apatites.

Herrn Prof. Dr. F. Giesecke, in dessen Institut diese Arbeit entstanden ist, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für seine liebenswürdige Unterstützung aussprechen. Weiterhin möchte ich ganz besonders den Herren Prof. Dr. E. Tiede und Prof. Dr. M. Bodenstein dafür danken, daß sie die Güte hatten, das Referat bzw. Korreferat zu übernehmen.

Lebenslauf.

Am 18. Januar 1913 wurde ich, Alfred Patz, in Berlin geboren als Sohn des Kaufmanns Moritz Patz und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Eichel. Von Ostern 1919 bis Herbst 1931 besuchte ich das Luisenstädtische Reformrealgymnasium zu Berlin, das ich mit dem Abitur verließ. Seitdem studierte ich Chemie im 1. bis 4. Semester in Berlin, im 5. bis 8. in Rostock, im 9. in Halle a. S., in den folgenden Semestern wieder in Berlin. Vom Sommersemester 1938 bis Sommersemester 1939 war ich mit der Abfassung vorliegender Dissertation bei dem Dekan der Landwirtschaftlichen Fakultät, Herrn Prof. Dr. F. Giesecke, beschäftigt.